

**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR G  
Internationales  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENT  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF D



WO 9605278A1

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 6 : <b>C11B 1/10, C11C 3/10</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 96/05278</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. Februar 1996 (22.02.96)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE95/01065 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. August 1995 (12.08.95)  (30) Prioritätsdaten: P 44 28 924.3 16. August 1994 (16.08.94) DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DR. FRISCHE GMBH [DE/DE]; Industriestrasse 13, D-63755 Alzenau (DE).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BEST, Bernd [DE/DE]; Annastrasse 13, D-64546 Mörfelden-Walldorf (DE). BRUNNER, Karlheinz [DE/DE]; Geisbergstrasse 13, D- 59302 Oelde-Stromberg (DE). HEGWEIN, Katja [DE/DE]; Im Eichgrund 35, D-64354 Reinheim (DE). RICKER, Rainer [DE/DE]; Gotenweg 8, D-63128 Dietzenbach (DE). FRISCHE, Rainer [DE/DE]; Schüttenhelmweg 60, D-60529 Frankfurt am Main (DE).  (74) Anwälte: REICHEL, Wolfgang usw.; Reichel und Reichel, Parkstrasse 13, D-60322 Frankfurt am Main (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, FI, NO, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(54) Title: PROCESS FOR EXTRACTING NATIVE PRODUCTS WHICH ARE NOT WATER-SOLUBLE FROM NATIVE SUB- STANCE MIXTURES BY MEANS OF CENTRIFUGAL FORCE  (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR GEWINNUNG VON NICHT WASSERLÖSLICHEN, NATIVEN PRODUKTEN AUS NATIVEN STOFFGEMENGEN MIT HILFE DER ZENTRIFUGALKRAFT  (57) Abstract  The extraction of native products is rendered difficult by the fact that attraction forces act between the liquid native products which are not water-soluble and the tissue incorporating them, and that other constituents are dissolved or present in the form of particles in suspension in the products during the extraction process. The initial substance mixture is, therefore, processed together with a water-soluble, organic solvent and optionally water to form a paste. The addition of the water-soluble, organic solvent enables the substance mixture to be separated cleanly into an aqueous phase and an organic phase in the centrifugal field, no further cleaning being necessary for the organic phase. The process according to the invention has a wide area of application. In principle, it can be applied to all substance mixtures containing liquid, organic substances, in particular to vegetable and animal tissue. It is suitable for extracting oils from oleaginous fruit or waxes from wax-containing plants, as well as for extracting fish oils.  (57) Zusammenfassung  Verfahren zur Gewinnung von nativen Produkten, wie Ölen, Fetten und Wachsen und deren Derivaten, aus nativen Stoffgemengen im Zentrifugalfeld. Die Gewinnung der nativen Produkte wird dadurch erschwert, daß zwischen den flüssigen, nicht wasserlöslichen, nativen Produkten und dem sie einbettenden Gewebe Attraktionskräfte wirken und bei der Gewinnung in den Produkten andere Bestandteile gelöst sind oder als Schwebeteilchen vorliegen. Das Ausgangs-Stoffgemenge wird daher zusammen mit einem wasserlöslichen, organischen Lösemittel und gegebenenfalls Wasser zu einem Brei verarbeitet. Durch Zusatz des wasserlöslichen, organischen Lösemittels kann das Stoffgemenge im Zentrifugalfeld sauber in eine wäßrige und organische Phase aufgetrennt werden, wobei kein weiterer Reinigungsschritt der organischen Phase erforderlich ist. Das erfindungsgemäße Verfahren hat einen breiten Anwendungsbereich. Grundsätzlich kann es auf alle Stoffgemenge, die flüssige, organische Stoffe enthalten, angewendet werden, insbesondere auf pflanzliche und tierische Gewebe. Es eignet sich für die Gewinnung von Ölen aus Ölfrüchten oder Wachsen aus wachshaltigen Pflanzenteilen sowie für die Gewinnung von Fischöl aus Fisch.</p>		

BEST AVAILABLE COPY

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Gewinnung von nicht wasserlöslichen, nativen  
Produkten aus nativen Stoffgemengen mit Hilfe der  
Zentrifugalkraft

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von biogen gebildeten oder nativen, organischen Stoffen aus biogenen oder nativen Stoffgemengen, bei dem das Ausgangsmaterial fein zerkleinert und zu einem wäßrigen Brei verarbeitet wird und anschließend im Zentrifugalfeld in eine wäßrige, feste Bestandteile enthaltende Phase und eine flüssige, organische Phase getrennt wird. Sie betrifft insbesondere die Gewinnung von Fetten, Ölen und Wachsen aus Ölfrüchten und pflanzlichem und tierischem Gewebe.

Öle, Fette und Wachse müssen zu ihrer Gewinnung von den übrigen Bestandteilen, mit denen sie zum Teil innigst vermischt sind, oder in denen sie fein verteilt sind, getrennt werden.

Ein derartiges Verfahren zur Gewinnung von Ölen und Fetten aus nativen Produkten, z.B. Ölfrüchten, mit Hilfe der Zentrifugalkraft ist bereits bekannt. In diesem Verfahren werden die Ausgangsprodukte zerkleinert und zu einem wäßrigen Brei verarbeitet. In der Praxis angewendet wird dieses Verfahren bei der Gewinnung von Olivenöl. In der Erprobung ist ein analoges Verfahren für Öltrockenfrüchte, wobei bei trockenem Ausgangsgut Wasser zugegeben wird. Gewonnen wird hierbei in der Zentrifuge eine Sahne und anschließend wird diese Sahne in einer Zentrifuge in Öl- und Nichtölbestandteile getrennt.

Bei diesen Gewinnungsmethoden verbleibt ein Restanteil der nicht wasserlöslichen, flüssigen Öle und Fette in der als wäßriger Brei abgetrennten Festphase. Dies gilt insbesondere für Öltrockenfrüchte. Dieser Restanteil wird nach dem Stand der Technik mit geeigneten, nicht wasserlöslichen Lösemitteln,

vorzugsweise mit Hexan, wiederum mittels Zentrifugalkraft extrahiert und abgetrennt. Das auf diese Weise gewonnene Restöl enthält jedoch einen erheblich höheren Anteil an insbesondere Lösemittel löslichen Bestandteilen.

Der Prozeß, Öle durch Zentrifugieren zu gewinnen, wird häufig dadurch erschwert, daß die abzutrennende, nicht wasserlösliche Flüssigkeit schwer zerstörbare Emulsionen und Komplexe mit anderen Bestandteilen des Ausgangsmaterials bildet. Hierdurch wird die Ausbeute verringert. Um die Abtrennung im Zentrifugalfeld zu erleichtern, wird deshalb der Brei einer längeren Vorbehandlung unterzogen, indem er bei erhöhter Temperatur malaxiert wird. Dennoch verbleiben nach der Trennung Restmengen des Öls an Feststoffen des abgetrennten Breis adsorbiert bzw. in dem Brei komplex gebunden.

Dieser Malaxierprozeß kann mehrere Stunden dauern und ist mit Erfolg nur bei der Ölfrucht Olive anwendbar. Öle (Fette, Wachse), die hingegen innig verbunden mit Feststoffen im Rohstoff vorliegen, können nicht durch einen Malaxierprozeß mit der gewünschten Effizienz aufgespalten werden.

Auf Öltrockenfrüchte kann dieser Prozeß ferner nur bedingt übertragen werden. Zwar kann man aus den Trockenfrüchten ein Mehl herstellen und mit entsprechendem Zusatz von Wasser auch zu einem entsprechenden Brei gelangen, dieser läßt sich jedoch -selbst nach mehrstündigem Malaxieren- wenn überhaupt im Zentrifugalfeld nur in eine leichtere Ölemulsionsphase (Sahne) und eine Feststoffe enthaltende schwerere Phase, die noch erhebliche Ölmengen gebunden enthält, überführen.

Aus der DE-OS 20 56 896 sind

- die Gewinnung einer derartigen ölhaltigen Emulsion, der sogenannten Sahne, unter Zugabe eines Elektrolyten durch Nutzung der Zentrifugalkraft in einem ersten Schritt und

- die Spaltung der Emulsion in einem zweiten Schritt beispielsweise mit Alkohol oder mechanisch zu blankem Öl und Wasserphase mit Resten von Feststoffen beschrieben. Durch die Zugabe des Elektrolyten wird in bekannter Weise die Mischung aufgebrochen und die Dichte der wäßrigen Phase so erhöht, daß die nachfolgende Trennung in eine ölhaltige und eine wasserhaltige Phase erleichtert ist.

Im Stand der Technik wird demnach zur Gewinnung der blanken Ölphase stets ein mehrstufiger Prozeß angewandt, der im ersten Schritt entweder einen langwierigen, zudem nur bedingt erfolgreichen Malaxierprozeß oder die Elektrolytzugabe mit Zentrifugieren vor dem zweiten Schritt der eigentlichen Ölabtrennung beinhaltet.

Ferner ist ein Verfahren bekannt, in dem Pflanzenöle und Fette aus Ölfrüchten mit erhöhtem Öl-/Fettgehalt durch mechanisches Abpressen gewonnen werden. Die Preßkuchen enthalten dabei stets Restöl/-fettgehalte, die kaum unter 7%, bezogen auf die Trockensubstanz der Preßkuchen, liegen. Diese Restmengen werden mit Lösemitteln, -vorzugsweise Hexan-, extraktiv gewonnen. Das Lösemittel wird anschließend destillativ zurückgewonnen.

Dieses Verfahren verlangt Investitionen in Preß- und Extraktionsanlagen. Die gewonnenen Produkte enthalten außerdem Verunreinigungen, wie Schwebstoffe, Schleimstoffe, Farbstoffe usw., die aufwendig entfernt werden müssen.

Die Gewinnung nativer Öle, Fette und Wachse wird dadurch erschwert, daß zum einen zwischen Öl, Fett und Wachs und dem sie einbettenden Gewebe Attraktionskräfte wirken, und daß zum anderen bei der Gewinnung mit dem Öl, Fett und Wachs auch Nicht-Öl-Bestandteile gelöst und/oder als Schwebeteilchen abgetrennt werden. Die bekannten Verfahren erfordern daher eine zusätzliche, nachträgliche Reinigung der gewonnenen Öle, Fette

und Wachse.

Demgemäß ist es Aufgabe der Erfindung, ein einfacheres, wirksames Verfahren zur Gewinnung von nicht wasserlöslichen, nativen Produkten aus den genannten Stoffgemengen zu schaffen. Wie weiter unten dargelegt, beinhalten diese nicht wasserlöslichen, nativen Produkte nicht nur Öle, Fette und Wachse, sondern auch deren Derivate, zum Beispiel Umesterungsprodukte und freie Fettsäuren.

Unter Derivate werden in diesem Zusammenhang alle im Gewinnungsverfahren nicht wasserlöslichen, flüssigen Folgeprodukte verstanden, einschließlich der Derivate, die erst bei höheren Temperaturen im flüssigen Zustand vorliegen, wie zum Beispiel Kakaobutter.

Diese Aufgabe wird durch den Gegenstand des Anspruchs 1 gelöst, wonach in einem einzigen Schritt aus dem wäßrigen Brei eine blanke Ölphase, eine Wasserphase und eine von Öl befreite Feststoffphase im Zentrifugalfeld gebildet und getrennt werden können.

Durch den Zusatz wasserlöslicher, organischer Lösemittel wird die Zeit für die Vorbereitung des Breis gegenüber herkömmlichen Verfahren mit langen Malaxierzeiten erheblich verkürzt. Die wasserlöslichen organischen Lösemittel sind vorzugsweise Alkohole, insbesondere Kurzkettige Alkohole, da sie gut wasserlöslich sind, wobei Anteile von 5 Gew.% bis 75 Gew.% des gesamten Flüssiganteils grundsätzlich möglich sind, jedoch vorzugsweise mit Anteilen von etwa 15 Gew.% bis etwa maximal 50 Gew.% gearbeitet wird, wie im Unteranspruch 9 definiert ist. Auf die Grenze kann durch wasserlösliche Salze und wasserlösliche Lösungsmittelgemische wie z.B. Ethanol/Eisessig Einfluß genommen werden, wie weiter unten erläutert.

Bei Zusatz einer sehr geringen Menge an wasserfreiem organischem Lösemittel, wie z.B. Alkohol, zu dem fein gemahlenen Ausgangsmaterial wird zwar zunächst kein positiver Effekt auf die Trennung beobachtet. Ab einer bestimmten Konzentration an wasserfreiem organischen Lösemittel tritt hingegen überraschenderweise eine Trennung in blankes Öl und Reststoffe ein. Da das Ausgangsmaterial je nach eingesetzter Ölsaart und/oder tierischen Materials, wie z.B. Fisch, Innereien von Fisch und anderen Schlachttieren, in seiner von Natur aus vorgegebenen Weise unterschiedliche Gehalte an Wasser, Salzen, Proteinen und Schleimstoffen besitzt, muß für jedes Material die optimale Zusatzmenge an wasserfreiem organischen Lösemittel bestimmt werden. In der Regel liegt diese Konzentration zwischen 15 und 20 Gew.% des wasserfreien organischen Lösemittels. Durch weiteren Zusatz an wasserfreiem organischen Lösemittel erfolgt eine Annäherung an das optimale Verhältnis zwischen wäßriger und nicht wäßriger Phase. Höhere Mengen an Zusatz von Lösemittel wirken sich jedoch negativ aus. Schon bevor die Dichte der wäßrigen Phase gleich der Dichte der nicht wäßrigen Phase bzw. Ölphase ist, treten Verluste in der Ausbeute an blankem Öl ein. Daher sollte die Menge des Zusatzes an wasserfreiem organischen Lösemittel so gewählt werden, daß die wäßrige Phase und der darin enthaltenen gelösten Bestandteile vorzugsweise maximal 50 Gew.% betragen.

Grundsätzlich wird gerade soviel an wasserfreiem organischen Lösemittel zugefügt, daß eine blanke, emulsionsfreie Ölphase entsteht. Für eine gute Trennung in Öl und Nichtöl-Bestandteile muß die Ölphase stets leichter als die wäßrige Phase sein. Liegt diese Voraussetzung nicht oder nur unzureichend vor, kann in bekannter Weise zusätzlich durch Zusatz von wasserunlöslichen, leichten Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Hexan, und/oder durch Zusatz öllöslicher, aber wasserlöslicher Elektrolyte, wie zum Beispiel Säuren und Salzen, die Dichte in geeigneter Weise verschoben werden. Die Art und Menge des Zusatzes an

wasserfreiem organischen Lösemittel ist je nach Material (Ölsaart oder tierisches Material) spezifisch. Es ist jedoch möglich, durch wenige Versuche das für jedes Material existierende Optimum und damit die Obergrenze des Zusatzes zu ermitteln.

Überraschenderweise zeigte sich, daß durch Zugabe des wasserlöslichen, organischen Lösemittels das Emulsions- und Komplexbildungsvermögen der Stoffsysteme zerstört wird. Die wäßrige und die organische Phase bilden eine "blanke" Phasengrenze aus, zwischen der organischen und der wäßrigen Phase entsteht eine scharfe Grenze.

In einer Zentrifuge, z.B. einer Becherzentrifuge, sind nach der wäßrigen Phase eine "blanke" Phasengrenze und eine klare organische Phase zu erkennen. Dies erleichtert die Trennung der beiden Phasen erheblich. Ohne den Zusatz eines wasserlöslichen Lösungsmittels dagegen bildet sich zwischen den beiden Phasen eine Emulsionsschicht, womit eine saubere Trennung beider Phasen nicht möglich ist.

Durch die saubere Trennung steigt die Ausbeute an abzutrennender, organischer Phase erheblich. Die Restmengen der organischen Phase im wäßrigen Austragsbrei sind unbedeutend. Auch die gewonnenen, organischen Flüssigkeiten enthalten erheblich weniger "fettlösliche" Verunreinigungen. Die zugesetzten Lösemittel verbleiben zum weit überwiegenden Teil im abgetrennten Brei und können aus diesem destillativ entfernt werden.

Die Trennung erfolgt in einer allgemein bekannten Zentrifuge. Bevor der Brei in das Zentrifugalfeld gebracht wird, wird er gegebenenfalls eine Weile bei erhöhter Temperatur gehalten, so daß sich ein Verteilungsgleichgewicht einstellt.

Aus dem Stand der Technik (z.B. DE-OS 20 56 896) war lediglich



bekannt, daß z.B. die sogenannte Sahne in vertretbarer Ausbeute u.a. durch Alkoholeinwirkung aufgebrochen werden kann. Die Gewinnung der Sahne setzte jedoch den Einsatz eines Elektrolyten im Zentrifugalfeld voraus. Nach dem Stand der Technik ist es für den Fachmann unsinnig, den Elektrolyten ganz oder teilweise durch Alkohol zu ersetzen, da der Alkohol die Dichte der wäßrigen Phase verringern würde und damit genau den gegenteiligen Effekt des Elektrolyten bewirken würde. Umso erstaunlicher ist die oben dargelegte Wirkung, daß durch den erfindungsgemäßen Zusatz die zwangsweise eintretende Verringerung der Unterschiede der Dichten zwischen wässriger Phase und Ölphase keine negativen Auswirkungen auf die Abtrennbarkeit der Ölphase hat, vielmehr bewirkt der Zusatz das Entstehen einer blanken Öl- bzw. Wachsphase.

Ist es schon erstaunlich, daß mit Zusatz organischer Lösemittel eine sehr gute Trennung erfolgen kann, so läßt sich die Trennung bei trockenem Ausgangsmaterial gemäß Anspruch 3 weiter verbessern, wenn das feinzerteilte Ausgangsmaterial zunächst mit dem wasserfreien organischen Lösemittel allein, evtl. bei erhöhter Temperatur, malaxiert, und anschließend die entsprechende Wassermenge zugesetzt wird. Besonders vorteilhaft wirkt sich diese Variante der nachträglichen Wasserzugabe insbesondere bei solchen Öl- und Wachstrockenfrüchten aus, deren Wasserphase Schleimstoffe aufnehmen würde. Ein Beispiel für eine derartige Ölfrucht ist insbesondere Leinsamen. Schleimstoffe treten jedoch auch z.B. bei Raps und Sonnenblumenkernen auf.

Unter trockenem Ausgangsmaterial wird z.B. zerkleinerte lagerfähige Fruchtmasse mit einem so geringen Feuchtigkeitsgehalt (in der Regel nicht mehr als etwa 7% bis 10%) verstanden, daß keine Keimbildung auftritt.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für die Gewinnung von Ölen aus Ölfrüchten oder Wachsen aus wachshaltigen

Pflanzenteilen. Die Anwendungsgebiete beschränken sich jedoch nicht nur auf diese Stoffe, sondern das Verfahren kann grundsätzlich auf alle Stoffgemenge, die flüssige, organische Stoffe enthalten, angewendet werden, insbesondere pflanzliche und tierische Gewebe, wie vor allem Fisch.

Der Fachmann weiß, daß im Gegensatz zu reinem Hering bei der Gewinnung von Fischöl z.B. ein Anteil von mehr als 25% an Rotbarsch in der Rohware zu Emulsionsproblemen führt, die eine hinreichende Abtrennung des Öls und eine Gewinnung von hochwertigem Fischmehl unmöglich machen. Durch Malaxieren allein kann dieses Problem nicht gelöst werden. Aus diesem Grund wird in der Praxis stets Rotbarschabfall mit entsprechenden Mengen von Abfall anderer Fische, z.B. Hering bei der Ölgewinnung vermengt. Dieser Fall zeigt, daß selbst bei scheinbar gleichartigem Rohstoff (Fisch) die Gewinnung von Öl wegen der Unterschiede im chemischen Charakter der Fischarten sowohl der Öle als auch der Nichtölbestandteile im Fisch gravierende Unterschiede aufweisen können.

Im Unterschied zum bisherigen Fischöl-Gewinnungsverfahren gestattet das erfindungsgemäße Verfahren jedoch selbst aus Rotbarsch-Abfällen ohne jeden Zusatz von anderem Fisch, das in ihnen enthaltende Öl und Fett in eine blanke Ölphase und eine wäßrige Phase, in der Nicht-Ölbestandteile des Rotbarschabfalls hauptsächlich als Feststoff suspendiert enthalten sind, aufzutrennen und so zum einen reines Rotbarschöl, zum anderen äußerst fettarmes Fischmehl zu gewinnen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die nativen Produkte zudem reiner als bisher gewonnen, so daß ein zusätzlicher Reinigungsschritt für viele Anwendungen, z.B. technische Anwendungen, nicht erforderlich ist.

Für etliche Anwendungen wird jedoch von freien Fettsäuren

befreites Öl bzw. Fett benötigt. Hier bietet die Erfindung einen entscheidenden Vorteil, denn es stellte sich heraus, daß durch Neutralisation unter Zugabe von Basen vor dem Zentrifugieren ein von freien Fettsäuren befreites Öl direkt abgetrennt werden kann. Dies widerspricht der üblichen Vorgehensweise, den pH-Wert des zu zentrifugierenden Breis im nicht basischen Bereich einzustellen, um schwer trennbare Seife/Ölemulsionen zu verwenden.

Bei der erfindungsgemäßen Insitu-Entsäuerung (Anspruch 10) wird vor dem Zentrifugieren z.B. dem Ölsaatbrei oder dem Ölsaatmehl ein, auf den Anteil von freien Fettsäuren im Öl der Ölsaat berechneter Zusatz von säurebindenden Stoffen zugesetzt. Derartige säurebindenden Stoffe sind z.B. Calciumoxid, Magnesiumoxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat sowie Natrium- und Kaliumsalze schwacher Säuren, insbesondere nativer Fettsäuren. Die säurebindenden Materialien können entweder in fester oder in flüssiger Form, etwa durch vorheriges Lösen in der für den Gewinnungsprozeß benötigten Wassermenge, erfolgen. Auch kann der Zusatz der Säurebinder bereits beim Vermahlen zugesetzt werden.

Art und Menge des jeweiligen säurebindenden Materials hängt entscheidend von der Art und der Qualität des zu entöhlenden Rohstoffes ab. Darüber hinaus werden Art und Menge des Zusatzes von dem zu erreichenden Ziel bestimmt. So wird z.B. für ein zu gewinnendes Öl, das lediglich eine Säurezahl um 1 aufweisen soll, wesentlich weniger Zusatz benötigt, als für ein Öl, das eine Säurezahl kleiner 0,1 aufweisen soll.

Grundsätzlich wird, wie im Anspruch 12 definiert, mehr zugesetzt als aus der Säurezahl berechnet wird, vorzugsweise bis zum etwa Dreifachen des berechneten Werts. Dabei reicht aus, wenn der pH-Wert des wäßrigen Austrags nach der Trennung zwischen etwa 8,5 und 9,5 liegt, anders als bei der klassischen Entsäuerung

von rohen Ölen, bei der der pH-Wert des wäßrigen Austrags um 10 liegt.

Mit diesem Zusatz kann auf die Grenzen für die Zentrifugentrennung nach Anspruch 9 Einfluß genommen werden.

Überraschenderweise hat sich bei der Vorgehensweise der Insitu-Entsäuerung des Öls herausgestellt, daß auch weitere Ölinhaltsstoffe bzw. Ölbegleitstoffe, die sowohl beim Press- und Extraktionsverfahren, wie auch bei der Ölgewinnung im normalen Zentrifugalverfahren in den gewonnenen Ölen verbleiben, entfernt werden können. So kann bei der erfindungsgemäßen Vorgehensweise z.B. der Gehalt an im Öl gelöstem Phosphat bereits während der Ölgewinnung auf Werte gesenkt werden, wie sie üblicherweise erst hochraffinierte Pflanzenöle aufweisen. Ähnliches gilt für im Öl gelöste Farbstoffe, z.B. Chlorophyll.

Bei der erfindungsgemäßen Insitu-Entsäuerung sollte erwartet werden, daß die Ausbeute an Neutralöl gegenüber einem mit Hilfe des Zentrifugalfeldes gewonnenen, jedoch nicht Insitu-entsäuerten Öls, um den Anteil, der den entfernten freien Fettsäuren entspricht, niedriger liegt. Dies ist jedoch überraschenderweise nicht der Fall. Wird z.B. eine Ölseed eingesetzt, deren Öl einen Gehalt an freien Fettsäuren von 4 Gew.% bezogen auf das in ihr enthaltene Öl aufweist, ohne Insitu-Entsäuerung im Zentrifugalfeld gewonnen, so treten geringe Ausbeuteverluste dadurch auf, daß die abgetrennten Nicht-Ölbestandteile Restölmengen enthalten. Diese können in diesem Beispiel 5 bis 10 Gew.% der Trockenmasse der Nicht-Ölbestandteile ausmachen. Erfolgt dagegen die Gewinnung des Öls im Zentrifugalfeld unter Zusatz von Säurebindern (Insitu-Entsäuerung), so werden so lange gleichartige Ausbeutemengen erzielt, bis der Gehalt an freien Fettsäuren (und damit die, für die Insitu-Entsäuerung benötigte, Basenmenge) höher ist, als die mit den Nicht-Ölbestandteilen als Verluste

abgetrennten Ölmengen. Offensichtlich verdrängen die, bei der Insitu-Entsäuerung entstehenden Fettsäureseifen neutrales Öl aus den Nicht-Ölbestandteilen und werden anstelle der Neutral-Öle mit den Nicht-Ölbestandteilen im Verfahren ausgetragen.

Ein entscheidender Vorteil des Insitu-Entsäuerungsverfahrens gegenüber dem Stand der Technik, bei dem eine Entsäuerung der Ölgewinnung nachgeschaltet ist, liegt damit darin, daß die Insitu-Entsäuerung eine Erhöhung der gewinnbaren Menge an Neutralöl bewirkt. Beim herkömmlichen Verfahren zur Entsäuerung treten dagegen mit dem Abtrennen der freien Fettsäuren als Seifen Zwangsverluste durch Mitreißen von Neutralöl auf.

Dieser Effekt kann dadurch gezielt genutzt werden, daß zu einem Rohstoff, dessen Gehalt an freien Fettsäuren niedriger liegt, als der bei der Gewinnung des Öls im Zentrifugalfeld eintretende Ölverlust, vor der Ölgewinnung freie Fettsäuren bzw. Natrium- oder Kaliumsalze freier Fettsäuren zugesetzt werden. Diese verdrängen dann aus den Nicht-Ölbestandteilen die Neutralöle, so daß eine Ausbeuteerhöhung an Neutralöl eintritt (Anspruch 13).

Hierbei ist es besonders vorteilhaft, solche Fettsäuren zuzugeben, deren Abtrennung nachträglich sehr einfach ist. Dies hat z.B. für die Gewinnung von High-Oleic-Ölen Bedeutung, die zur Gewinnung von Ölsäureprodukten dienen sollen. Wird z.B. Laurinsäure oder Palmitinsäure als Zusatz verwendet, so können diese sehr einfach durch Destillation von entsprechenden Ölsäureprodukten abgetrennt werden. Hingewiesen sei auch darauf, daß Fettsäuresalze als minderwertige Produkte in der üblichen Ölraffination anfallen und somit als kostengünstiger Zusatz für die Insitu-Entsäuerung und/oder zur Erhöhung der Ausbeute an Neutralöl verwendet werden können.

Eine Entsäuerung des Öls bei der erfindungsgemäßen Insitu-Entsäuerung kann auch noch bei Gehalten von freien

Fettsäuren von über 10 Gew.-% durchgeführt werden. Nach dem Stand der Technik war eine Entsäuerung ohne größeren Aufwand bei einem Anteil von mehr als 10 Gew.-% nicht mehr möglich.

Vorzugsweise werden langkettige Fettsäuren mit Kettenlängen größer gleich 6 zugesetzt und diese im Gewinnungsprozeß mit Basen (säurebindenden Stoffen) vor der Durchführung des Zentrifugalprozesses neutralisiert.

Ferner wurde festgestellt, daß ein für die Zentrifugentrennung eingesetzter Alkohol unter Einsatz des Katalysators Alkoholat für eine Insitu-Umesterung der Neutralöle z.B. zu Methyl- oder Ethylfettsäureestern vor der Zentrifugentrennung genutzt werden kann. Dabei kommt dem Alkoholat auch eine doppelte Funktion zu, nämlich die des Katalysators und die der des säurebindenden Stoffs (Anspruch 15).

Nach dem Stand der Technik können Triglyceride dann mit entsprechenden Alkoholen basisch umgeestert werden, wenn praktisch kein Wasser und keine freien Fettsäuren anwesend sind. So werden z.B. Neutralöle (Triglyceride, Diglyceride und Monoglyceride), die einen Gehalt von freien Fettsäuren von unter 0,1% enthalten und praktisch wasserfrei sind, mit Alkoholaten in entsprechenden Alkoholen in sehr kurzer Zeit zu den entsprechenden Estern und Glycerin umgeestert. Das Glycerin scheidet sich dabei als weitestgehend esterunlösliche Verbindung als schwere flüssige Phase ab und entzieht sich damit der Reaktion. Bereits geringe Mengen an freien Fettsäuren stören die Reaktion durch Seifenbildung derart, daß kein Umsatz mehr erfolgt.

Üblicherweise werden Neutralöle zum Zwecke der Umesterung mit wasserfreien Alkoholen bei erhöhter Temperatur mit basischen Katalysatoren in Kontakt gebracht, und Ester sowie das Glycerin voneinander getrennt. Dies kann zum einen dadurch erfolgen, daß

der Katalysator auf einen festen Träger aufgezogen ist und Öl sowie Alkohol an diesem Kontakt zur Reaktion gebracht werden. Am Ende der Reaktion treten Ester und Glycerin aus. Bei einem anderen Verfahren wird den Neutralöl-Alkohol-Gemischen Alkoholat zugesetzt und die Umesterung bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf Separatoren in Ester und Glycerin getrennt.

Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, daß diese Umesterungsreaktion direkt an getrockneten, fein vermahlenden Ölsaaten durchgeführt werden kann. Das Verfahren kann selbst dann noch durchgeführt werden, wenn das Ausgangsprodukt einen Gehalt von freien Fettsäuren im Öl von mehr als 1% aufweist.

Die scharfgetrockneten Ölsaaten werden dazu fein vermahlen bzw. verrieben und mit Alkoholat enthaltendem Alkohol kurzfristig behandelt. Die Alkoholatmenge ist dabei so berechnet, daß sie höher liegt als die zur Neutralisation in der Ölsaate enthaltenen freien Fettsäuren notwendige Menge. Die Menge an Alkohol kann dabei in weiten Grenzen schwanken. In jedem Fall wird jedoch eine Menge benötigt, die ausreicht, das trockene Ausgangsmaterial innigst zu durchtränken. Besonders vorteilhaft eignet sich das Verfahren zur Herstellung von Methylestern und Ethylestern, wobei die Reaktionstemperatur im Bereich der Siedetemperatur der Alkohole liegt.

Zur Gewinnung der gebildeten Ester wird nach der Reaktion das Material soweit mit Wasser verdünnt, daß eine 15 bis 40%ige alkoholische Wasserphase im Reaktionsgemisch vorhanden ist. Die Höhe des Alkoholgehaltes wie auch die Menge an wäßriger Lösung wird von der Art der eingesetzten Ölsaate bestimmt. Stark quellende Ölsaatfrüchte benötigen dabei mehr Wasser-Alkohol-Gemisch als nicht quellende Ölsaatfrüchte. Die Höhe des Alkoholgehaltes läßt sich im Vorversuch dadurch bestimmen, daß geprüft wird, bei welcher Zusammensetzung eine maximale

Esterausbeute als blanke Oberphase entsteht. Wie dargelegt, kann es notwendig sein, daß die eigentliche Umesterung mit sehr wenig Alkohol erfolgt, daß jedoch anschließend das Reaktionsgemisch mit Alkohol und Wasser zur Abtrennung des Esters versetzt werden muß. In anderen Fällen wiederum kann es vorteilhaft sein, gleich während der Umesterung die notwendige Alkoholmenge zuzusetzen, so daß nach Durchführung der Reaktion lediglich Wasser zugeführt werden muß.

Somit ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren nicht nur eine sehr rationelle Gewinnung einer blanken Ölphase, sondern wiederum auch praktisch ohne zusätzlichen Trennschritt von freien Fettsäuren befreite Stoffe, wie Öle, sowie auch Umesterungsprodukte dieser Öle zu gewinnen.

Ferner kann eine Entsäuerung des Öls bei der erfindungsgemäßen Insitu-Entsäuerung auch noch bei Gehalten von freien Fettsäuren von über 10 Gew.-% durchgeführt werden. Nach dem Stand der Technik war eine Entsäuerung ohne größeren Aufwand bei einem Anteil von mehr als 10 Gew.-% nicht mehr möglich.

Da mit höheren Konzentrationen an flüchtigen organischen Lösemitteln gearbeitet wird, ist es vorteilhaft, wenn der Gewinnungsprozeß aus Sicherheitsgründen unter Inertgas abläuft. Vorteilhaft hierbei ist, daß kein Kontakt des gewonnenen Öls mit Luftsauerstoff stattfindet, also eine Oxidation von sauerstoffempfindlichen Ölen vermieden wird. Dies ist gerade für ungesättigte Fettsäuren enthaltende Öle und Wachse von Vorteil, insbesondere für Öle und Wachse mit mehrfach ungesättigten Fettsäuren, wie beispielsweise Fischöl, Leinöl und Tungöl.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Gewinnungsverfahrens ist, daß keinerlei bakterielle Aktivität während des gesamten Gewinnungsprozesses entwickelt werden kann. Das Ausgangsmaterial wirkt durch den Zusatz von wasserlöslichem organischen



Lösemittel wie z.B. Alkohol oder gegebenenfalls Ameisensäure bakterizid. Selbst durch das Ausgangsmaterial (Saatgut oder tierisches Material) eingeschleppte Zersetzungsbakterien werden in diesem Prozeß abgetötet bzw. inaktiviert.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand von konkreten Beispielen erläutert.

**Beispiel 1:**

55 g Sonnenblumenkerne werden fein vermahlen und mit der gleichen Menge Wasser (55 g) zu einem weitestgehend homogenen Brei verrührt. Die Gesamtmenge wird in zwei Anteile zu je 55 g Brei geteilt und in zwei verschließbare Zentrifugengläser mit 100 ml Inhalt gegeben.

Zu einem Anteil werden 12,5 g Wasser, zu dem anderen Anteil 12,5 g Ethanol zugegen. Die Zentrifugengläser werden dann verschlossen und in einem Wasserbad von 80°C eine Stunde gehalten. Von Zeit zu Zeit werden die Gläser dabei zur besseren Gleichgewichtseinstellung kurz geschüttelt.

Die noch heißen Zentrifugengläser werden dann in eine Laborzentrifuge gestellt und fünf Minuten zentrifugiert.

**Ergebnis:**

In beiden Gläsern hat sich ein etwa gleich hoher Bodensatz von groben, faserigen Feststoffen abgesetzt. Auf diesem Bodensatz befindet sich eine weitere Schicht von feinen Feststoffen. Über dieser Feststoffschicht steht die wässrige Phase.

Sie ist im Glas ohne Ethanol tiefbraun und enthält noch Schwebstoffe.

Im Glas mit Ethanolzusatz ist die Phase gelbbraun und klar.

Im Glas ohne Ethanolzusatz schwimmt auf der Wasserphase eine weißlich-graue, stark ausgeprägte Emulsionsschicht.

Im Glas mit Ethanolzusatz dagegen ist eine "blanke" Phasengrenze zu erkennen.

Die organische Ölphase im Glas ohne Ethanolzusatz ist mengenmäßig deutlich weniger als die im Glas mit Ethanolzusatz. Zudem

-17-

ist sie trüb und wesentlich dunkler gefärbt.

Die Ölphase im Glas mit Ethanolzusatz ist wasserklar (blank) und nur leicht gelblich.

Aus den eingesetzten 33/2 g Sonnenblumenkerne wurden mit Zusatz von Ethanol, 11,5 ml Sonnenblumenöl gewonnen. Dies entspricht >37 Gew. % gewonnenes Öl bezogen auf die Einsatzmenge an Ölfrucht.

Durch nochmaliges Behandeln des abzentrifugierten Feststoffes mit einem Gemisch von 12,5 ml Ethanol und 27,5 g Wasser (eine Stunde bei 80°C und gelegentliches Umschütteln) konnte nach dem Zentrifugieren keine nennenswerte Ölmenge gewonnen werden.

Der von der Emulsionsschicht und der Ölphase befreite Bodensatz der Probe ohne Ethanolzusatz ergab beim Behandeln mit Ethanol/Wasser und anschließendem Zentrifugieren eine deutliche, einige ml ausmachende Ölschicht.

#### Beispiel 2:

Die Durchführung erfolgt analog zu Beispiel 1, jedoch werden je Ansatz 25 g Sonnenblumenkerne, 25 ml Wasser und

- a) ohne Ethanolzusatz: weitere 25 ml Wasser und
- b) mit Ethanolzusatz: 15 g Ethanol zugesetzt.

#### Ergebnis:

Bei der Versuchsdurchführung mit Ethanol werden 10,0 ml Sonnenblumenöl isoliert. Dies entspricht 26 Gew. % gewonnenes Öl bezogen auf die Einsatzmenge.

#### Beispiel 3:

Die Durchführung erfolgt analog zu Beispiel 1, jedoch werden je Ansatz 25 g Euphorbia-iatyris-Samen mit einem Ölgehalt von 43 %

eingesetzt.

**Ergebnis:**

Bei der Versuchsdurchführung mit Ethanol wurden 11,0 ml Euphorbia-Öl isoliert. Dies entspricht 39 Gew.-% gewonnenes Öl bezogen auf die Einsatzmenge an Ölfrucht.

Bei der Versuchsdurchführung ohne Ethanolzusatz konnten nur 9 ml Öl isoliert werden.

**Beispiel 4:**

Die Durchführung erfolgt analog zu Beispiel 1, jedoch wird Isopropanol als wasserlösliches Lösemittel zugesetzt.

**Ergebnis:**

Es wird die gleiche Ausbeutung an Öl bezogen auf die eingesetzte Ölfruchtmenge erhalten wie im Beispiel 1.

**Beispiel 5:**

Die Durchführung erfolgt analog zu Beispiel 1, jedoch erfolgt die Zugabe des wasserlöslichen Lösemittels unterschiedlich:

- a) Das Lösemittel wird vor der Wasserzugabe zugegeben,
- b) Lösemittel und Wasser werden als Gemisch zugegeben.

a) Zwischen Lösemittelzugabe und Wasserzugabe wird die Mischung kurz auf 70°C erwärmt (5 min). Nach Zugabe der entsprechenden Wassermenge wird die Mischung wiederum nur kurz erwärmt (70°C, 5 min) und heiß zentrifugiert.

b) Nach der Zugabe des Wasser/Lösemittelgemisches wird der Brei 10 min auf 70°C erwärmt und anschließend zentrifugiert.

**Ergebnis:**

In beiden Fällen entsteht eine klare Ölphase. Die Menge der Ölphase im Fall a) ist um ca. 5% gegenüber Fall b) erhöht.

**Beispiel 6:**

50 g gemahlene Produkt werden in einem ca. 200 ml fassenden, fest verschließbaren Gefäß mit 25 g Ethylalkohol verrührt. Das Gefäß wird fest verschlossen und für ca. 30 min. im Wasserbad auf 80°C erhitzt. Anschließend werden 50 g Wasser zugesetzt, das Gefäß wiederum verschlossen und für ca. 30 min. auf 80°C erhitzt. Schließlich wird die Mischung möglichst scharf zentrifugiert.

Entsprechend dieser Versuchsbeschreibung werden die in Tabelle 1 aufgeführten Produkte behandelt. Es werden fest verschraubbare 200 ml Zentrifugenbecher aus Polypropylen verwendet, welche anschließend direkt in einer Minifuge GL (Fa. Heraeus) 10 min. bei 5000 upm zentrifugiert werden. Die Wasserphase wird mittels Scheidetrichter abgetrennt.

Die folgende Tabelle gibt die Produkte an, die in Beispiel 6 eingesetzt werden können, und die Menge an Öl, die erhalten wird.

Tabelle 1

<u>Produkt</u>	<u>Öl(g)</u>
Sonnenblumenkerne*	12,7
Leinsamen	10,2
Koriander geschrotet	3,5
Koriander*	2,8
Sojabohnen°	3,8
Mandelkerne° ungeschält	15,7
Erdnüsse° (trockengeröstet)	19,2
Haselnüsse°*	22,0
Sesam	16,7
Kürbiskerne mit Schale	13,2
Pfirsichkerne*	2,0
Mirabellenkerne*	10,0
Zwetschgenkerne	12,8

-20-

<u>Produkt</u>	<u>Öl (g)</u>
Paranüsse°*	24,0
Wildkirschenkerne	7,3
Honigmelonenkerne	1,6
Blaumohn	16,5
Gelbsenf Zlata	4,3
Bienenweide (Phacelia-BALO)	0,95
Jojobanüsse	17,3
Euphorbia Lathyris*	19,7
italienischer Raps	9,6
Wallnuß	24,0
Traubenkerne	0,9
Kakaobohnen°	14,9
Nachtkerze	5,0
Cashewnuß	21,5
Purgiernuß	5,3
Pekanuß	22,0
Raps	9,0
HO-Sonnenblumenkerne*	20,0

°Kerne ungeschält

\*Versuchsgut ungetrocknet

**Beispiel 7**

Die Durchführung erfolgt analog zu Beispiel 6, jedoch wird die Probenmischung nicht erhitzt. Als Ausgangssubstanz werden Sonnenblumenkerne eingesetzt. Es werden 7g Öl erhalten.

**Beispiel 8**

50 g Leinsamen werden fein vermahlen und mit 25 ml Hexan zu einem homogenen Brei verrührt. Die Mischung wird 15 min. bei Raumtemperatur (20-25°C) stehengelassen. Anschließend werden zu der Mischung 25 g Ethanol (techn.) und 50 g destilliertes H<sub>2</sub>O zugegeben. Die Mischung wird gut homogenisiert und nochmals 15 min. bei Raumtemperatur (20-25°C) stehengelassen. Danach wird

möglichst scharf zentrifugiert (5 min. bei 500 U/min.).

Es bilden sich drei Phasen aus: Eine feste Phase, eine wäßrige Phase und eine organische Phase (Hexan). Im Scheidetrichter wird die organische Phase von der wäßrigen Phase abgetrennt. Die organische Phase wird am Rotationsverdampfer abdestilliert. Bei dieser Versuchsdurchführung wurden 9,2 g Leinsamenöl isoliert. Dies entspricht 18,4 Gew.-% gewonnenes Öl bezogen auf die Einsatzmenge.

Durch nochmaliges Behandeln des abzentrifugierten Feststoffes mit 25 ml Hexan konnte nach dem Zentrifugieren und Abdestillieren noch 1 g Öl gewonnen werden.

#### Beispiel 9

Es werden 143 g Hering, ein "nasses" Produkt, eingesetzt. Bei "nassen" Produkten wird ein Wasseranteil von 25 % bei der Berechnung zugrunde gelegt. Entsprechend wird die benötigte Menge Ethylalkohol berechnet, so daß ein Verhältnis Wasser/Ethanol von 1/0,5 entsteht. In einem Mixer wird eine homogene Masse erzeugt, welche 30 min. bei 30°C stehen gelassen wird. Anschließend wird möglichst scharf zentrifugiert und mittels Scheidetrichter die Wasserphase abgetrennt. Es werden 22,0 g Öl erhalten.

**Beispiel 10: Gewinnung von High-Oleic-Öl aus Euphorbia Lathyris**

50 g Euphorbia Lathyris werden mit einer Mühle fein gemahlen, mit 25 g Ethanol oder Isopropanol versetzt und homogenisiert. Anschließend wird die Mischung bei 60 bis 70°C 30 Minuten kräftig gerührt. Es werden 50 g Wasser zugefügt und bei gleicher Temperatur weitere 30 Minuten gerührt. Danach wird das Gemisch bei 5000 U/min 10 Minuten zentrifugiert. Dabei findet eine Trennung statt: In der oberen Phase befindet sich das gewonnene Öl, während der Rückstand die untere feste Phase bildet. Das gewonnene Öl wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 19,5 g High-Oleic-Öl incl. Freier Fettsäuren; dies entspricht 39 % Öl, incl. freier Fettsäuren, bezogen auf die eingesetzte Saatgutmenge.

Das Öl hat einen FFA-Gehalt (Gehalt an freien Fettsäuren) von 9 Gew. %. Bezogen auf die eingesetzte Saatgutmenge wurden damit 35,5 Gew. % Neutralöl gewonnen.

Zur Bestimmung des Phosphatgehaltes wurde das Öl entsprechend einer Vorschrift in Form einer "colorimetischen Bestimmung" aufbereitet, wie sie z. B. in "Analyse der Fette und Fettprodukte", Kaufmann, S. 482, 483, (1958) beschrieben ist. Der Test auf Phosphat wurde mit Merck Aquamerck Phosphat durchgeführt.

**Beispiel 11: Insitu-Entsäuerung (Neutralölgewinnung)**

Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen. Im Unterschied hierzu werden zu den 50 g Wasser noch 1,9 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zugegeben und die Mischung wie in Beispiel 1 gerührt. Danach wird das Gemisch bei 5000 U/min 10 Minuten zentrifugiert. Die abgetrennte Ölphase wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 19,2 g High-Oleic-Öl, FFA-Gehalt: 0,2 Gew. %; dies entspricht 38 Gew. % Neutralöl bezogen auf die eingesetzte Saatgutmenge.



**Beispiel 11a:**

Die Durchführung erfolgt analog Beispiel 11 mit Isopropanol. Es wurden jedoch statt 1,9 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  3 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zugegeben. Das durch Zentrifugieren gewonnene Öl weist einen FFA-Gehalt von ca. 0,05 % (Nachweisgrenze) auf.

Bei der Bestimmung des Phosphatgehaltes wurden die nach den Beispielen 10 und 11a gewonnenen Öle, entsprechend der genannten Verfahren mit  $\text{MgO}$  in Magnesiumphosphate überführt. Der Test auf Phosphat wurde mit dem Merck-Phosphatetest (PMB), Art.Nr.: 1.1466.1 durchgeführt.

Das nach Beispiel 10 gewonnene Öl weist einen 100fach höheren Phosphatgehalt auf als das nach Beispiel 11a gewonnene Öl.

**Beispiel 12: Insitu-Umesterung**

Wie in Beispiel 10 werden 100 g *Euphorbia Lathyris* (Restfeuchte 1 Gew. %) fein gemahlen und mit 50 g Methanol versetzt. Die Mischung wird unter Rühren auf 60 bis 70°C erwärmt. Parallel dazu wird eine Alkoholatlösung aus 50 g Methanol und 3 g  $\text{NaOH}$  hergestellt. Die Alkoholatlösung wird tropfenweise zur obigen Mischung zugesetzt. Nach Ende der Zugabe wird 5 Minuten gerührt. Die Mischung wird in 200 ml heißes Wasser eingerührt und zentrifugiert (5000 U/min, 10 Minuten). Der abgetrennte Methylester wird bei 70°C im Vakuum (20 mbar) getrocknet.

Roh.-Ausbeute: 16,5 g Fettsäuremethylester

Destilliert: 15,9 g Fettsäuremethylester.

**Beispiel 13: Neutralölgewinnung aus *Euphorbia Lathyris***

In einem heizbaren Rührkessel werden unter Stickstoffspülung 130 l Isopropanol vorgelegt.

Auf einer Mühle mit Korundscheibe der Firma Fryma werden 200 kg

Saat der Euphorbia Lathyris (mit einem Ölgehalt von ca. 45 % Gew. Öl und einem FFA-Gehalt von 6 % Gew. im Öl) gemahlen, über eine Gasschleuse zudosiert und ständig verrührt.

Die Masse wird auf 64 bis 67°C erhitzt und eine Stunde malaxiert (langsam gerührt).

Danach werden 80 l Wasser (65°C), 20 l Sodalösung (8kg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 20 l wässriger Lösung) mit 120 l Wasser (65°C) zudosiert und 1,5 Std. weiter malaxiert.

Mittels einer Dickstoffpumpe wird die Masse zu einem 2-Phasen-Dekanter der Fa. Westfalia Separator AG, gepumpt (500 bis 900 l/h), über den blankes Öl von den festen und flüssigen Reststoffen abgetrennt wird. Das rohe Öl enthält noch geringe Mengen an gelöstem Wasser und Isopropanol (ca. 8%).

#### Ausbeute:

Rohöl: 85 l entspricht 76,5 kg (mit Wasser und Isopropanol ohne Berücksichtigung der Ölrestmenge im Dekanter und Leitungssystem).

Öl: 78,2 l entspricht 70,4 kg (nach Abzug des gelösten Wassers und Alkoholes ohne Berücksichtigung der Ölrestmenge im Dekanter und Leitungssystem).

Dies entspricht einer isolierten Ölmenge von 35,2 % bezogen auf die eingesetzte Saatmenge.

Die Säurezahl wird durch Neutralisation mit KOH bestimmt, wobei eine Säurezahl von 1 der Neutralisation von 1 g Öl durch 1 mg KOH entspricht. Aus der Säurezahl wird über die durchschnittliche Molmasse der im Öl enthaltenen Fettsäuren der Anteil der freien Fettsäuren berechnet.

Säurezahl: 0,9

FFA: 0,4 %

Restöl der Trockensubstanz 4 bis 6 Gew. % (TS).

(Dieser Wert entspricht nicht der Gleichgewichtsphase, sondern der Gehalt an Restöl in der Trockensubstanz ist durch die Anlaufphase erhöht).

#### Beispiel 14: Neutralölgewinnung aus Euphorbia Lathyris

In einem heizbaren Rührkessel werden unter Stickstoffspülung 180 l Isopropanol vorgelegt.

337 kg Euphorbia Lathyris (mit einem durchschnittlichen FFA-Gehalt von 12,5 Gew. %, werden gemahlen und unter dem Zusatz von 6,9 kg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  über eine Gasschleuse zudosiert und mit dem Isopropanol verrührt.

Die Masse wird auf 64°C erhitzt und ca. eine Stunde malaxiert.

Danach werden 140 l Wasser (70°C), 40 l Natronlauge (1 kg NaOH in 40 l Lösung) mit 100 l Wasser (70°C) zudosiert und eine Stunde weiter malaxiert.

Mittels einer Dickstoffpumpe wird die Masse zu einem 2-Phasen-Dekanter der Firma Westfalia Separator AG, gepumpt (500 bis 900 l/h), über den blankes Öl von den festen und flüssigen Reststoffen abgetrennt wird. Das rohe Öl enthält noch geringe Mengen an gelöstem Wasser und Isopropanol (ca. 8 %).

#### Ausbeute:

Rohöl: 150 l entspricht 135 kg (mit Wasser und Isopropan, ohne Berücksichtigung der Ölrestmenge im Dekanter und Leitungssystem).

Öl: 138 l entspricht 124,8 kg (nach Abzug des gelösten Wassers und Alkoholes ohne Berücksichtigung der Ölrestmenge im Dekanter und Leitungssystem).

Dies entspricht einer isolierten Ölmenge von 37 Gew. % bezogen auf die eingesetzte Saatmenge.

Säurezahl: 2,5 wie oben bestimmt

FFA: 1,2 Gew. %

Restöl in Trockensubstanz 4,9 Gew. % (TS). (Durch Ölverluste in der Anlaufphase leicht erhöht).

Beispiel 15: Neutralölgewinnung aus Euphorbia Lathyris

In einem heizbaren Rührkessel werden unter Stickstoffspülung 14 l Sodalösung (4kg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in wäßriger 14 l Lösung) und 130 l Isopropanol zudosiert.

Auf einer Mühle mit Korundscheibe der Firma Fryma werden 200 kg Saat der Euphorbia Lathyris (mit einem FFA-Gehalt von 6 Gew. % im Öl) gemahlen, über eine Gasschleuse zudosiert und ständig verrührt.

Die Masse wird auf 60°C erhitzt und eine Stunde malaxiert.

Mittels einer Dickstoffpumpe wird die Masse zu einem 2-Phasen-Dekanter der Firma Westfalia Separator AG gepumpt.

Unmittelbar vor dem Dekanter wird der Masse die benötigte Menge von 170 l Wasser in der Stunde zudosiert. Im Dekanter wird blankes Öl von festen und flüssigen Reststoffen abgetrennt.

#### Ausbeute:

Rohöl: 55 l entspricht 49,5 kg (mit Wasser und Isopropanol ohne Berücksichtigung der Ölrestmenge im Dekanter und Leitungssystem).

Öl: 50,6 l entspricht 44,5 kg (nach Abzug des gelösten Wassers

-27-

und Alkohols ohne Berücksichtigung der Ölrestmenge im Dekanter und Leitungssystem).

Säurezahl: 1

FFA: 0,6 Gew. %

Restöl in gesamter Trocksubstanz 14,6 Gew. % (stark erhöht durch Anlaufphase).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von nativen, organischen Stoffen in Form von Ölen, Fetten und Wachsen und deren Derivaten aus nativen Stoffgemengen, bei dem das Ausgangsprodukt fein zerkleinert wird und unter Zugabe von mindestens einem wasserlöslichen organischen Lösemittel und gegebenenfalls Wasser zu einem wäßrigen Brei verarbeitet wird, und anschließend im Zentrifugalfeld in einem Schritt in eine wäßrige, feste Bestandteile enthaltende Phase und eine flüssige, organische Phase getrennt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,  
d a d u r c h    g e k e n n z e i c h n e t,  
daß die Stoffgemenge Ölfrüchte, pflanzliche und tierische Gewebe, insbesondere:  
Sonnenblumenkerne, Rapssaat, Leinsaat, Rizinussamen, Soja-Bohnen, Koreandersamen und Kalendulasamen, wachshaltige Pflanzenteile wie Jojoba-Bohnen, Cacao- und Kaffee-Bohnen, und Fische wie Rotbarsch und Hering sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
d a d u r c h    g e k e n n z e i c h n e t,  
daß im Falle des Einsatzes von Öltrockenfrüchten als die nativen organischen Stoffe diese zunächst nur mit dem wasserlöslichen organischen Lösemittel, das wasserfrei ist, zu einer knetfähigen Masse oder einem rührfähigen Brei verarbeitet werden und anschließend durch Vermischung mit Wasser der wäßrige Brei hergestellt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
d a d u r c h    g e k e n n z e i c h n e t,  
daß insbesondere im Fall von wasserhaltigen nativen organischen Stoffen, wie Fisch und Geflügel, der wäßrige Brei hergestellt wird, indem das wasserlösliche organische Lösemittel einer wasserhaltigen Masse des zerkleinerten Ausgangsproduktes zugegeben wird.

-29-

5. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
daß für die Verarbeitung des wäßrigen Breis oder der knetfähigen  
bzw. rührfähigen Masse aus Öltrockenfrüchten und organischen  
Lösemitteln geknetet bzw. gerührt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
daß der Brei, bevor er in das Zentrifugalfeld gebracht wird, für  
einige Zeit zur Einstellung eines Verteilungsgleichgewichtes bei  
erhöhter Temperatur gehalten wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
daß die zugesetzten, wasserlöslichen Lösemittel Alkohole,  
insbesondere Methanol, Ethanol, Propanole und Butanole sowie  
Gemische aus diesen, sind.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
daß der Anteil des wasserlöslichen Lösemittels im Flüssiganteil  
5 Gew. % bis 75 Gew. % beträgt, vorzugsweise von 15 Gew. % bis 50  
Gew. %.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
daß im Fall von Öltrockenfrüchten Öltrockenfrüchte zur flüssigen  
Phase im Gewichtsverhältnis 1 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise bis  
1 : 5 eingesetzt werden, und daß das Gewichtsverhältnis Löse-  
mittel zu Wasser 1 : 1 bis 1 : 5 beträgt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
daß vor dem Zentrifugieren säurebindende Stoffe zur Bindung von  
freien Fettsäuren zugesetzt werden, wobei der Zusatz in flüssiger  
oder fester Form zu dem zerkleinerten Ausgangsprodukt mit oder  
ohne Lösemittel zur benötigten Wassermenge, zum wäßrigen Brei, zum  
Lösemittel oder bereits während des Zerkleinerns erfolgt.

11. Verfahren nach Anspruch 10,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
daß als die säurebindenden Stoffe Calciumoxid, Magnesiumoxid,  
Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat  
und Natrium- und Kaliumsalze schwacher Säuren, insbesondere  
nativer Fettsäuren eingesetzt werden.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
daß mehr an den säurebindenden Stoffen zugesetzt wird als die aus  
der Säurezahl bestimmte, für die Neutralisation erforderliche  
Menge.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
daß bei einem Ausgangsprodukt mit einem niedrigeren Gehalt an  
freien Fettsäuren als dem zu erwartenden Ölverlust in den durch  
das Zentrifugieren abgetrennten Nichtölbestandteilen vor dem  
Zentrifugieren freie Fettsäuren bzw. deren Salze zugesetzt  
werden.

14. Verfahren nach Anspruch 13,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
daß langkettige Fettsäuren mit einer Kettenlänge größer gleich 6  
oder deren Kalium- oder Natriumsalze zugesetzt werden.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 3 bis 10  
und 12 unter Rückbezug auf Anspruch 3,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
daß den Öltrockfurchten als das organische Lösemittel ein Alko-  
holat enthaltender Alkohol zugesetzt wird, wobei das Alkoholat  
als der säurebindende Stoff und als Katalysator für eine Um-  
esterungsreaktion der vorhandenen Neutralöle mit dem Alkohol  
dient, der wiederum gleichzeitig als das wasserlösliche Lösemit-  
tel dient, und daß die Mengen an Alkoholat und Alkohol für die  
zusätzliche Katalysatorwirkung bzw. Umesterungsreaktion gegenüber  
den Mengen als säurebindender Stoff bzw. wasserlösliches Löse-  
mittel erhöht sind.



16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 15,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß wasserunlösliche, leichte Lösungsmittel und/oder wasser-  
lösliche Elektrolyte zugesetzt werden.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In: ional Application No

PCT/DE 95/01065

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 6 C11B1/10 C11C3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11B C11C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 9110 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-070562 & JP,A,03 020 397 (TAKAO M) , 29 October 1991 see abstract	1,2,4,7
X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 120, no. 6, 7 February 1994 Columbus, Ohio, US; abstract no. 57141x, HU, SHAOHAI ET AL. 'Process of extracting tea oil and saponin from tea-oil seed and tea seed dregs' page 163; column 1; see abstract & CN,A,1 068 360 27 January 1993 --- -/--	1,2,7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 November 1995

Date of mailing of the international search report

17.11.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Dekeirel, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/DE 95/01065

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,2 400 552 (LARSSON KARE ET CARLSSON THOMMY) 16 March 1979 see page 3, line 27 - line 37 ---	1,5,7
X	US,A,4 211 695 (RICHARD W. OUGHTON) 8 July 1980 see example VI see claim 1 ---	1,7
E	WO,A,95 22590 (NAWROCKI, WERNER, C.) 24 August 1995 see claims 1-9 ---	1,7
A	DE,A,20 56 896 (VEBSCHWERMASCHINENBAU KOMBINAT ERNST THÄLMANN) 26 August 1971 cited in the application see page 5, paragraph 2 - page 6, paragraph 2 see claims 1,3 ---	1,2,7,16
A	JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, vol. 61, no. 9, 1984 CHAMPAIGN US, pages 1457-1460, R.J. HRON, SR. ET AL. 'An aqueous ethanol extraction process for cottonseed oil' see the whole document ---	1,7,8
A	WO,A,93 25644 (MILUPA, AKTIENGESELLSCHAFT) 23 December 1993 see claims 1-4 ---	1,2,7,8
A	EP,A,0 557 758 (WESTFALIA SEPARATOR AG) 1 September 1993 see the whole document -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 95/01065

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2400552	16-03-79	SE-B- 417441	16-03-81
		AU-B- 522378	03-06-82
		AU-B- 3863178	07-02-80
		CA-A- 1102795	09-06-81
		DE-A- 2834999	01-03-79
		JP-C- 1401961	28-09-87
		JP-A- 54052003	24-04-79
		JP-B- 62006558	12-02-87
SE-A- 7709374	20-02-79		
-----			
US-A-4211695	08-07-80	GB-A- 1552012	05-09-79
		CA-A- 1087611	14-10-80
		AU-B- 505766	29-11-79
		AU-B- 1989876	01-06-78
		AU-B- 505480	22-11-79
		AU-B- 1989976	01-06-78
		CA-A- 1080700	01-07-80
		CA-A- 1095897	17-02-81
		DE-A- 2657034	23-06-77
		DE-A- 2657103	23-06-77
		FR-A, B 2351704	16-12-77
		FR-A- 2351605	16-12-77
		FR-A- 2351606	16-12-77
		FR-A- 2361071	10-03-78
		FR-A- 2361156	10-03-78
		JP-A- 52073899	21-06-77
		JP-A- 52073900	21-06-77
		SE-A- 7613741	17-06-77
		SE-A- 7613742	17-06-77
		US-A- 4154728	15-05-79
-----			
WO-A-9522590	24-08-95	DE-A- 4405486	24-08-95
		AU-B- 1810795	04-09-95
-----			
DE-A-2056896	26-08-71	FR-A- 2078467	05-11-71
-----			
WO-A-9325644	23-12-93	DE-A- 4219360	16-12-93
		CA-A- 2115571	23-12-93
		EP-A- 0625181	23-11-94
-----			

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/DE 95/01065

Formblatt PCT/ISA:210 (Anhang Patentformibe)(Juli 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 95/01065

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2400552	16-03-79	SE-B- 417441	16-03-81
		AU-B- 522378	03-06-82
		AU-B- 3863178	07-02-80
		CA-A- 1102795	09-06-81
		DE-A- 2834999	01-03-79
		JP-C- 1401961	28-09-87
		JP-A- 54052003	24-04-79
		JP-B- 62006558	12-02-87
		SE-A- 7709374	20-02-79
US-A-4211695	08-07-80	GB-A- 1552012	05-09-79
		CA-A- 1087611	14-10-80
		AU-B- 505766	29-11-79
		AU-B- 1989876	01-06-78
		AU-B- 505480	22-11-79
		AU-B- 1989976	01-06-78
		CA-A- 1080700	01-07-80
		CA-A- 1095897	17-02-81
		DE-A- 2657034	23-06-77
		DE-A- 2657103	23-06-77
		FR-A, B 2351704	16-12-77
		FR-A- 2351605	16-12-77
		FR-A- 2351606	16-12-77
		FR-A- 2361071	10-03-78
		FR-A- 2361156	10-03-78
		JP-A- 52073899	21-06-77
		JP-A- 52073900	21-06-77
		SE-A- 7613741	17-06-77
		SE-A- 7613742	17-06-77
		US-A- 4154728	15-05-79
WO-A-9522590	24-08-95	DE-A- 4405486	24-08-95
		AU-B- 1810795	04-09-95
DE-A-2056896	26-08-71	FR-A- 2078467	05-11-71
WO-A-9325644	23-12-93	DE-A- 4219360	16-12-93
		CA-A- 2115571	23-12-93
		EP-A- 0625181	23-11-94

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int: Sonales Aktenzeichen

PCT/DE 95/01065

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR,A,2 400 552 (LARSSON KARE ET CARLSSON THOMMY) 16.März 1979 siehe Seite 3, Zeile 27 - Zeile 37 ---	1,5,7
X	US,A,4 211 695 (RICHARD W. OUGHTON) 8.Juli 1980 siehe Beispiel VI siehe Anspruch 1 ---	1,7
E	WO,A,95 22590 (NAWROCKI, WERNER, C.) 24.August 1995 siehe Ansprüche 1-9 ---	1,7
A	DE,A,20 56 896 (VEBSCHWERMASCHINENBAU KOMBINAT ERNST THÄLMANN) 26.August 1971 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 5, Absatz 2 - Seite 6, Absatz 2 siehe Ansprüche 1,3 ---	1,2,7,16
A	JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, Bd. 61, Nr. 9, 1984 CHAMPAIGN US, Seiten 1457-1460, R.J. HRON, SR. ET AL. 'An aqueous ethanol extraction process for cottonseed oil' siehe das ganze Dokument ---	1,7,8
A	WO,A,93 25644 (MILUPA, AKTIENGESELLSCHAFT) 23.Dezember 1993 siehe Ansprüche 1-4 ---	1,2,7,8
A	EP,A,0 557 758 (WESTFALIA SEPARATOR AG) 1.September 1993 siehe das ganze Dokument -----	1

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C11B1/10 C11C3/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11B C11C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Week 9110 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-070562 & JP,A,03 020 397 (TAKAO M) , 29.Oktober 1991 siehe Zusammenfassung ---	1,2,4,7
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 120, no. 6, 7.Februar 1994 Columbus, Ohio, US; abstract no. 57141x, HU, SHAOHAI ET AL. 'Process of extracting tea oil and saponin from tea-oil seed and tea seed dregs' Seite 163; Spalte 1; siehe Zusammenfassung & CN,A,1 068 360 27.Januar 1993 --- -/-	1,2,7



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

2

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
2.November 1995	17.11.95
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Dekeirel, M



### Information on patent family members

PCT/DE 95/01065

16-09-93

page 2 of 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**